

THERMOSETTING ANISOTROPICALLY ELECTROCONDUCTIVE ADHESIVE

Patent number: JP1113480
Publication date: 1989-05-02
Inventor: FUJIWARA YOSHIO; others: 02
Applicant: SONY CHEM CORP
Classification:
- international: C09J7/00; C08G59/50; C09J7/02
- european:
Application number: JP19870271293 19871027
Priority number(s):

Abstract of JP1113480

PURPOSE:To obtain the title adhesive excellent in storage stability and film-forming property, by subjecting the curing agent to be used in an adhesive composition comprising a curing agent comprising a reaction product comprising an imidazole derivative with an epoxy compound, a filmforming resin composition containing an epoxy resin, a solvent and an electroconductive material to a specified treatment.

CONSTITUTION:A curing agent composition is prepared by treating a curing agent comprising a reaction product of an imidazole derivative (e.g., imidazole) with an epoxy compound (e.g., bisphenol A glycidyl ether epoxy resin) with an isocyanate (e.g., tolylene diisocyanate) in a solvent used in forming a film (e.g., toluene). A filmforming resin composition containing 100 pts.wt. epoxy resin (e.g., bisphenol A type, liquid) curable with this curing agent and a resin (e.g., phenoxy resin) optionally added for improving the film-forming property is mixed with 15-70 pts.wt. said curing agent composition, a solvent (e.g., toluene) and 1-30 pts.vol. (per 100 pts.vol. film-forming resin composition) electroconductive material (e.g., carbon) to obtain the title adhesive.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-113480

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月2日

C 09 J 7/00
C 08 G 59/50J H M
N J E
1 0 1
J L H6944-4J
A-7602-4J

C 09 J 7/02

6944-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 熱硬化型異方性導電接着剤

⑯ 特 願 昭62-271293

⑰ 出 願 昭62(1987)10月27日

⑱ 発 明 者 藤 原 良 夫 東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号 ソニーケミカル株式会社内

⑲ 発 明 者 安 藤 尚 東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号 ソニーケミカル株式会社内

⑳ 発 明 者 山 田 幸 男 東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号 ソニーケミカル株式会社内

㉑ 出 願 人 ソニーケミカル株式会社 東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 小 池 晃 外2名

明細書

に用いられる熱硬化型異方性導電接着剤に関する。

1. 発明の名称

熱硬化型異方性導電接着剤

2. 特許請求の範囲

イミダゾール誘導体とエポキシ化合物との反応生成物よりなる硬化剤と、該硬化剤によって硬化されるエポキシ樹脂を含むフィルム形成性樹脂組成物と、該フィルム形成性樹脂組成物を溶解する溶剤と、導電性材料とからなる接着剤組成物が成膜されてなり、上記硬化剤は成膜時に使用する溶剤中でイソシアナート化合物により処理されていることを特徴とする熱硬化型異方性導電接着剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は接着性のフィルム中に導電性材料が分散されてなり、電子部品の組立て等において熱圧着により対向する配線パターン等を接続する際等

〔従来の技術〕

たとえば電子部品の組立て等を使用される接着剤として、異方性導電接着剤が提案されている。従来のこの種の接着剤としては、スチレン・ブタジエン・ゴム(SBR)系、ポリエステル系、エポキシ系あるいは紫外線硬化型の熱可塑性樹脂中にカーボン粒子、カーボン・ファイバー、あるいはニッケル、銅、金、銀、ハンダ等の金属粒子または合金粒子を分散させたものが実用化されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところが、上述のような熱可塑性樹脂は温度が上昇すると分子運動による導通抵抗の変化が大きく、異方性導電接着剤とされた場合に安定した接着性が得られないという欠点を有している。

特にエポキシ樹脂を使用した場合には、硬化速度が遅く、熱圧着後に再び硬化工程(アフターキ

ュア)を要するという問題がある。このエポキシ樹脂については硬化速度の早いものも提案されているが、一方で低温保存を要する等の取扱い上の問題が生じている。また、エポキシ樹脂を主成分とすると、フィルム化された場合の強度が不足してシール抜きやスリット加工を行う際にフィルムの伸びや割れが発生したり、また剥離紙上へ塗布する際に塗布ムラや流れが発生する等の成膜上の問題も生じている。

また、紫外線硬化型の樹脂を使用した場合は、フィルム化が困難であり、また併用する材料にも紫外線透過性が求められる等の制約がある。

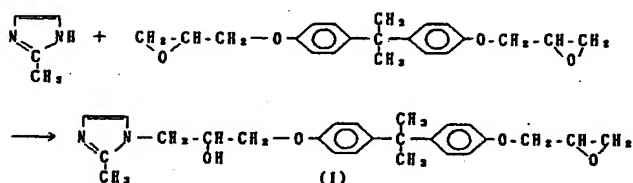
そこで本発明は、上述のような問題点を解決して保存安定性および成膜性に優れた熱硬化型異方性導電接着剤の提供を目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上述の問題点を解決するために検討を重ねた結果、イミダゾール-エポキシ系化合物を硬化剤として使用し、該硬化剤を接着剤と

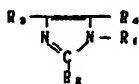
調製・成膜するための溶剤中でイソシアナート化合物により処理し、かつ上記硬化剤で硬化されるエポキシ樹脂にフィルム形成性の優れた他の樹脂を配合することにより、取巻の目的が達成されることを見出し、本発明に至ったものである。すなわち本発明にかかる熱硬化型異方性導電接着剤は、イミダゾール誘導体とエポキシ化合物との反応生成物よりなる硬化剤と、該硬化剤によって硬化されるエポキシ樹脂を含むフィルム形成性樹脂組成物と、該フィルム形成性樹脂組成物を溶解する溶剤と、導電性材料とからなる接着剤組成物が成膜されてなり、上記硬化剤は成膜時に使用する溶剤中でイソシアナート化合物により処理されていることを特徴とするものである。

ここで、イミダゾール誘導体とエポキシ化合物との反応生成物でありかつイソシアナート化合物で予め処理された粉末状の硬化剤は、既に特開昭60-99179号公報に開示されており、たとえば次のような反応により得られるものである。



上式においては、2-メチルイミダゾールとビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂とを反応させて化合物(1)を得ているが、一般には次のような物質が使用される。

まず上記イミダゾール誘導体とは、たとえばイミダゾール化合物、イミダゾール化合物のカルボン酸塩、およびイミダゾール化合物とエポキシ化合物の付加物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩との付加物を指すものであり、次の一般式



(ただし、R₁は水素原子、カルバモイルアルキル基、シアノアルキル基、カルボキシアルキル基、ジアミノ-3-トリアルアルキル基を示し、好ましくは水素原子である。R₂は水素原子、アルキル基、アリール基を示し、R₃は水素原子、アルキル基を示し、R₄は水素原子、アルキル基を示す。)で表される化合物である。たとえばイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール等が挙げられる。好ましくは2-メチルイミダゾールである。

また上記イミダゾール化合物のカルボン酸塩としては、酢酸塩、乳酸塩、サリチル酸塩、安息香酸塩、アジピン酸塩、フタル酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、マレイン酸塩、トリメリト酸塩等が使用できる。

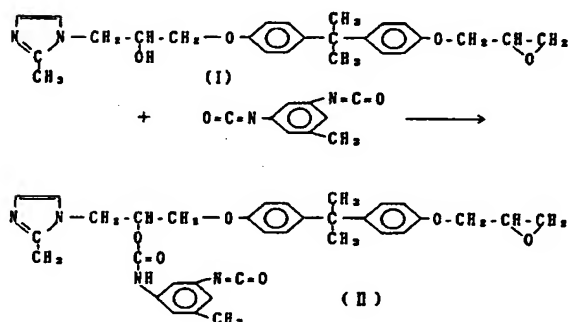
また上記イミダゾール化合物がエポキシ化合物と付加物を形成する場合、該エポキシ化合物とし

てはモノエポキシ化合物あるいはポリエポキシ化合物のいずれも使用することができる。モノエポキシ化合物としてはたとえばブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-キシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等が挙げられる。またポリエポキシ化合物としては、たとえばビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリセリンのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリアルキレンオキシドのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、オキシ安息香酸のグリシジルエステルエーテル型エポキシ樹脂、ダイマー酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、フェノールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリブタジエンを過酢酸でエポキシ化した脂環型エポキシ樹脂等が挙げられる。好ましくは

ビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である。

上述のようなイミダゾール誘導体とエポキシ化合物との反応生成物は、一般に粉末化されて硬化剤として使用される。しかし、この化合物(I)をそのまま硬化剤として使用すると、その分子内に存在する水酸基によってフィルム形成前あるいは熱圧着前に硬化反応が進行してしまい、フィルム状接着剤としての取り扱い性および性能が著しく損なわれる。そこで、上記化合物(I)には使用直前に接着剤を調整し成膜するための溶剤中においてイソシアナート化合物を作用させ、表面付近の水酸基を不活性化させる必要がある。たとえば上記化合物(I)にトリレンジイソシアナートのようなイソシアナート化合物を作用させる反応は次式のように表される。

(以下余白)



この反応は通常、化合物(I)を粉末化した後、これを溶解しない溶剤中で行われる。したがって、不活性化される水酸基は粉末の表面に存在する分のみである。

上記イソシアナート化合物としては、たとえばフェニルイソシアナート、トリルイソシアナート等のモノイソシアナート化合物、テトラメレンジイソシアナート、ヘキサメレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ジフェニルメタレンジイソシアナート、イソプロピリデンシクロヘキシルイソシア

ナート、リジンイソシアナート、トリレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンの付加物、トリレンジイソシアナートとペンタエリスリトールの付加物、トリレンジイソシアナートとポリエチレングリコールの付加物、トリレンジイソシアナートとポリプロピレングリコールの付加物、ヘキサメレンジイソシアナートとポリエチレングリコールの付加物等のポリイソシアナート化合物が挙げられる。これらのうち、硬化性の観点からトリレンジイソシアナートおよびジフェニルメタレンジイソシアナートが特に望ましい。

この際のイソシアナート化合物の使用量は硬化剤 100重量部に対して0.01~15重量部とする。上記使用量が0.01重量部未満では溶剤に対する安定性が不足し、また15重量部より多い場合には加熱時の硬化性が著しく低下する。

またこの時の溶剤としては、キシレン、トルエン、シクロヘキサン、ヘキサン等の無極性溶剤、あるいは上記無極性溶剤とメチルエチルケトン、酢酸エチル等の極性溶剤との混合溶剤を使用する

ことができる。上記混合溶剤を使用する場合、極性溶剤の混合比は50%以下とすることが望ましい。

上記溶剤は、接着剤を調製し成膜するために使用される溶剤と同一であるので、イソシアナート処理を行った後、ただちにこの溶剤系に後述のエポキシ樹脂やフィルム形成性樹脂を添加して接着剤組成物を調製することができる。しかし、残存するイソシアナート化合物による影響等を避けたときには、イソシアナート処理された硬化剤をいったん上記溶剤系から分離し、改めて新しい溶剤を添加しても良い。ただしこの場合は、硬化剤を完全に乾燥させないことが肝要である。

なお、硬化剤としては予めイソシアナート化合物により処理されたものも市販されているのでこれを使用しても良いが、この場合にも、実際に接着剤を調製し成膜するための溶剤系で再度イソシアナート処理を行う必要がある。

次に上記硬化剤により硬化されるエポキシ樹脂としては、前述のイミダゾール誘導体の説明においてポリエポキシ化合物として列挙したものがい

ずれも使用可能である。

この際の硬化剤の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して15~70重量部であることが望ましく、上記範囲より硬化剤が少ないとエポキシ樹脂を十分に硬化することができず、また上記範囲より硬化剤が多いと硬化が過度に進行してフィルム化された場合の安定性がかえって低下する。

上記エポキシ樹脂は、さらにその成膜性を改善する目的で他のフィルム形成性の樹脂と配合されてフィルム形成性樹脂組成物とされる。このフィルム形成性の樹脂としては、ウレタン、ポリエステル、フェノキシ樹脂、アクリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)等が挙げられ、特にフェノキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂とフェノキシ樹脂を混合する場合、両者の混合比は95:5から10:90の範囲であることが好ましい。エポキシ樹脂が多すぎると熱圧着により導通抵抗の上昇を招き、またフェノキシ樹脂が多すぎると接着性の劣化を招き易い。

また上記導電性材料としては、カーボン粒子、カーボン・ファイバー、あるいはニッケル、銅、金、銀、ハンダ等の金属粒子または合金粒子、さらには樹脂粒子に金属被膜を設けたもの等が使用できる。これらの導電材料は、個々の粒子あるいはファイバーが分散した状態で存在する必要がある。導電性材料の添加量は、フィルム形成性樹脂組成物100容量部に対して1~30容量部となるように適宜設定する。これらの材料は種類によって比重が大幅に異なるので、重量部に換算するとフィルム形成性樹脂組成物100重量部に対して1~100重量部とかなり幅広い範囲で選択できることになる。しかし概して1重量部未満では導通が不足し、また100重量部より多いと短絡を招き易くなる。

〔作用〕

本発明においては、イミダゾール誘導体とエポキシ化合物との反応生成物よりなる粉末状の硬化剤が、実際にフィルム形成性樹脂組成物を溶解し

て熱硬化型異方性導電接着剤を調製するための溶剤中でイソシアナート化合物により処理される。このとき、上記粉末状の硬化剤は溶剤中で膨潤し、粒子内部の活性水酸基が表面付近に露出するが、この活性水酸基は溶剤中に存在するイソシアナート化合物により直ちに不活性化されるため、エポキシ樹脂を硬化させることがない。したがって、コーティング前に接着剤組成物が増粘・硬化したり、貯蔵安定性および取扱性が向上する。

上述のようなイソシアナート処理は、予めイソシアナート処理され乾燥状態で市販されている硬化剤を購入して使用する場合にも有効である。それは、予めイソシアナート処理されていても、いったん乾燥してから再び溶剤中に投入されると新たな活性水酸基が表面に露出してくる虞れがあり、これを不活性化する必要が生ずるからである。

さらに本発明においては、エポキシ樹脂に加えフィルム形成性の樹脂、特にフェノキシ樹脂が配合されているため、エポキシ樹脂を単独に使用した場合に比べてフィルム強度やコーティング性

が改善される。

〔実施例〕

以下、本発明の好適な実施例について説明する。

実施例1および実施例2

本実施例は、硬化剤としてイミダゾール化合物とエポキシ化合物との反応生成物の表面をイソシアナート化合物で処理した粉末状の硬化剤（商品名：HX3741、旭化成社製）、上記硬化剤を溶剤中でイソシアナート処理するためのトリレンジイソシアナート（商品名：B-80、住友バイエルウレタン社製）、上記硬化剤によって硬化されるエポキシ樹脂としてビスフェノールA型固形エポキシ樹脂（商品名：エピコート828、油化シェル社製）、該エポキシ樹脂に配合される樹脂としてフェノキシ樹脂（商品名：YP50、東都化成社製）、導電性材料としてハンダ粉末あるいはニッケル粉末を使用した熱硬化型異方性導電接着剤の例である。

まず、100 gの硬化剤HX3741、3 gのトリレンジイソシアナートB-80およびトルエンを混合し、固形分80%の混合物を調製した。この混合物をスリーワン・モーターを使用して常温で30分間、均一になるまで攪拌した。さらに攪拌を続けながら上記混合物を40℃に加温し、その温度に24時間保って硬化剤HX3741とトリレンジイソシアナートB-80を反応させ、硬化剤組成物を調製した。この反応により、溶剤が添加されたために新たに硬化剤HX3741の表面に露出してきた活性水酸基が、トリレンジイソシアナートB-80により不活性化される。

次に、第1表に示す組成にしたがって上記硬化剤組成物をエポキシ樹脂、フェノキシ樹脂および導電性材料と混合し、接着剤組成物を調製した。表中の数字はすべて重量部を表す。

なおこの表には、後述の比較例1および比較例2における組成も併せて示してある。

第1表

成 分	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
エポキシ樹脂（エピコート828）	30	80	5	99
フェノキシ樹脂（YP50）	70	20	95	1
B-80処理硬化剤（HX3741）	14	14	5.6	
ハンダ粉末（粒径20μ以下）	30		30	30
ニッケル粉末（インコニックス #123）		30		

この表中、導電性材料はハンダ粉末、ニッケル粉末の場合共に30重量部と記載されているが、これは容量部に換算するといずれも3.4容量部に相当する。

比較例1および比較例2

上述の実施例に対する比較として、まず比較例1ではエポキシ樹脂とフェノキシ樹脂の配合比が適正範囲外にある例を、比較例2では上記配合比が同様に適正範囲外でありかつ硬化剤を含有しな

い例をそれぞれ示す。これら各比較例における接着剤組成物の組成も第1表に併せて示す。

以上、実施例1、2および比較例1において調製された各接着剤組成物を、シール抜きにより幅40mmのテープ状の剥離紙の上に長手方向に並ぶ多数の平行な矩形のフィルム状接着剤として形成した。このとき、各矩形のフィルム状接着剤の面積は2mm×30mm、厚さは乾燥後において30μとなるようにし、その両端は上記テープの縁から5mm後退し、また各フィルム状接着剤の間隔は5mmとなるようにした。

これらのフィルム状接着剤を用いて、フレキシブル・プリント配線板上に形成された銅配線と、透明電極となるインジウム・スズ酸化物を全面に被着したガラス板（以下ITO被着ガラス板と称する。）とを接着する実験を行った。このときの銅配線は、125μ厚のポリイミド・シートの上に厚さ35μ、間隔0.2mmで120本パターン形成したものをを使用した。まず、上記フィルム状接着

剤と上記銅配線とを仮圧着し、続いて上記ITO被着ガラス板と温度165℃、圧力45 kg/cm²、圧着時間20秒の条件で本圧着した。この状態でさらに80℃(30秒間)と-30℃(30秒間)の間の熱サイクルによる加速エージングを行い、導通抵抗の変化を調べた。

ところで、上述の実施例にかかるフィルム状接着剤は熱硬化型異方性導電接着剤であるが、これらに対する比較として、典型的な熱可塑性異方性導電接着剤であるCP2132(S. C. C. 社製)についても同様に導通抵抗の変化を調べた。ただし、本圧着の条件は温度165℃、圧力45 kg/cm²、圧着時間15秒とした。

これらの結果を第1図に示す。図中、縦軸は導通抵抗(Ω)を、横軸は熱サイクルの反復回数(回)をそれぞれ表す。また、黒丸(●)のプロットは実施例1、白丸(○)のプロットは実施例2、黒三角(▲)のプロットは比較例1、白三角(△)のプロットはCP2132を使用した場合にそれぞれ対応する。

〔発明の効果〕

従来、熱可塑性樹脂をベースとする異方性導電接着剤においては導通抵抗の変化が大きく、一方、熱硬化性樹脂をベースとする異方性導電接着剤においては導通抵抗の変化は少ないが硬化速度が遅かったり貯蔵安定性に劣る等の問題点があった。

本発明においては、イミダゾール誘導体とエポキシ化合物との反応生成物よりなる粉末状の硬化剤を実際に接着剤を調製するための溶剤中でイソシアナート化合物を用いて処理したものが使用される。これにより、調製される接着剤の常温における安定性が向上するとともに、熱可塑性樹脂であるエポキシ樹脂を使用しながらも熱圧着後の導通抵抗の変化の少ない熱硬化型異方性導電接着剤が得られた。さらに、成膜性を改善するためにフィルム形成性に優れた他の樹脂、特にフェノキシ樹脂が混合されているので、フィルム化された際のシール抜き性やコーティング性にも優れている。

この図によると、実施例1および実施例2にかかるフィルム状接着剤は熱サイクルの反復によってもほとんど導通抵抗の変化を示さず、熱可塑性異方性接着剤であるCP2132の挙動とは対照的である。しかし、フェノキシ樹脂の配合量が多すぎる比較例1はCP2132と類似した挙動を示し、このフィルム状接着剤が熱硬化性よりは熱可塑性に近い性質を有していることを示している。

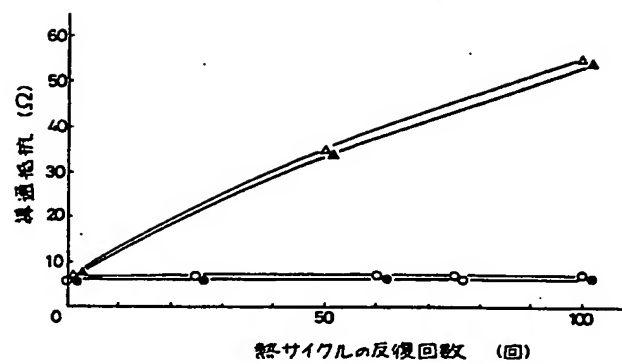
上記実施例1および実施例2にかかるフィルム状接着剤については、さらに40℃のオープン中で60日間にわたるエージングを行ったが、上記の導通抵抗は変化せず、極めて信頼性の高いフィルム状接着剤であることがわかった。

また、上記各フィルム状接着剤のシール抜き性を調べたところ、実施例1、実施例2、比較例1にかかる各フィルム状接着剤およびCP2132については良好であったが、比較例2についてはフィルム強度が不足し、不要部分の除去を行うことができなかった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例および比較例にかかるフィルム状接着剤の熱サイクルによる導通抵抗の変化を示す特性図である。

特許出願人	ソニー株式会社
代理人 弁理士	小池 晃
同	田村 榮一
同	佐藤 勝



第 1 図